

This Page Is Inserted by IFW Operations  
and is not a part of the Official Record

## **BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning documents *will not* correct images,  
please do not report the images to the  
Image Problem Mailbox.**

AN - 96-343319/33

XRAM- C96-109621

XRPX- N96-290619

TI - Analysis of impurities on semiconductor substrate surface - by applying hydrofluoric acid and ozone-contg. soln. to substrate and analysing impurities formed in soln. quantitatively and qualitatively

DC - L03 S03 U11

PA - (TOKE ) TOSHIBA KK

PR - 94.12.07 94JP-303375

NUM - 1 patent(s) 1 country(s)

PN -- JP08160032 A 96.06.21 (9635)

AP -- 94JP-303375 94.12.07

IC1 - G01N-033/00

IC2 - G01N-031/00 H01L-021/66

AB - JP08160032 A

The analysis process comprises applying HF and O<sub>3</sub> contg. soln. onto surface of the semiconductor substrate, transferring soln. to contact surface of the semiconductor substrate, analysing transferred soln. for quantitative and qualitative measurement of impurities adhered to semiconductor surface.

ADVANTAGE - For analysis of impurities on the surface of semiconductor substrate, with high sensitivity and accuracy. (Dwg.1/2)

FN - WPG7EG71.GIF

-5- (JAPIO)

AN - 96-160032

TI - ANALYSIS OF IMPURITIES ON SURFACE OF SEMICONDUCTOR SUBSTRATE

PA - (2000307) TOSHIBA CORP

IN - FUKAZAWA YUJI

PN - 96.06.21 JP08160032, JP 08-160032

AP - 94.12.07 94JP-303375, 06-303375

SO - 96.06.21 SECT. , SECTION NO. ; VOL. 96, NO. 6.

IC - G01N-033/00; G01N-031/00; H01L-021/66

JC - 46.2 (INSTRUMENTATION--Testing); 42.2 (ELECTRONICS--Solid State Components)

FKW - R004 (PLASMA); R115 (X-RAY APPLICATIONS)

AB - PURPOSE: To analyze impurities on the surface of a semiconductor substrate with high sensitivity and high accuracy.

CONSTITUTION: An HF aq. soln. or HF vapor is supplied from a line 15 while an O(sub 3) aq. soln. or O(sub 3) gas is supplied from a line 16 to form an HF/O(sub 3) dissolving soln. 17 on the surface of a semiconductor substrate 12 and this semiconductor substrate 12 is subjected to rotary motion by a drive mechanism 14 to allow the dissolving soln. 17 to

tumble on the surface of the semiconductor substrate 12. The impurities present on the surface of the semiconductor substrate 12 are dissolved in the dissolving soln. 17. This dissolving soln. 17 is collected by a pipette to be analyzed by a flameless atomic absorption device. By adding HF and O(sub 3) to the dissolving soln. 17, an oxidation film is efficiently

formed on the surface of the semiconductor substrate 12 by the oxidizing force of O(sub 3) and the impurities on the surface of the semiconductor substrate are taken in the oxidation film. Thereafter, since the oxidation film is dissolved by the dissolving force of HF without etching the semiconductor substrate 12, the kind and amt. of the impurities bonded to the surface of the semiconductor substrate 12 can be measured with high sensitivity and high accuracy.

rotating  
ozone  
dry Sol

forming oxide layer

No heat

102 - (88-89)

NE

(HF-O<sub>3</sub>-H<sub>2</sub>O) soln

wet oxidize Si

+ wet etch

SiO<sub>2</sub>

in

1 step

Fukazawa

NE

NE

film forming

L4 ANSWER 1 OF 5 CA COPYRIGHT 1998 ACS  
AN 125:157280 CA  
TI Analysis of surface impurities of semiconductor substrate  
IN Fukazawa, Juji  
PA Tokyo Shibaura Electric Co, Japan  
SO Jpn. Kokai Tokkyo Koho, 4 pp.  
CODEN: JKXXAF  
PI JP 08160032 A2 960621 Heisei  
AI JP 94-303375 941207  
DT Patent  
LA Japanese  
IC ICM G01N033-00  
ICS G01N031-00; H01L021-66  
CC 79-6 (Inorganic Analytical Chemistry)  
Section cross-reference(s): 76  
AB The title method comprises the steps of: forming dissocn. soln.  
contg. HF and O<sub>3</sub> on the substrate surface, migrating the soln.  
through the substrate surface, and analyzing the dissocn. soln.  
ST surface analysis impurity semiconductor substrate  
IT Semiconductor materials  
Surface analysis  
(anal. of surface impurities of semiconductor substrate)  
IT 7664-39-3, Hydrogen fluoride, analysis 10028-15-6, Ozone, analysis  
RL: ARU (Analytical role, unclassified); ANST (Analytical study)  
(anal. of surface impurities of semiconductor substrate)

—  
*-(HF-O<sub>3</sub>-H<sub>2</sub>O)/soln,  
used to remove  
metallic impurities*

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平8-160032

(43) 公開日 平成8年(1996)6月21日

51) Int. Cl. <sup>4</sup>	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
G 0 1 N 33/00	A			
31/00	Y			
H 0 1 L 21/66	L	7735-4M		

審査請求 未請求 請求項の数 4 O L (全 4 頁)

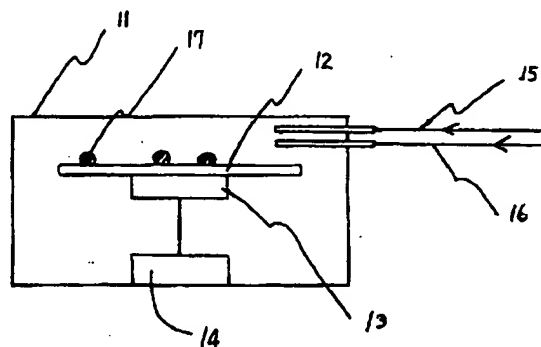
(21) 出願番号	特願平6-303375	(71) 出願人	000003078 株式会社東芝 神奈川県川崎市幸区堀川町72番地
(22) 出願日	平成6年(1994)12月7日	(72) 発明者	深澤 雄二 神奈川県川崎市幸区小向東芝町1番地 株式会社東芝研究開発センター内
		(74) 代理人	弁理士 則近 憲佑

(54) 【発明の名称】 半導体基板表面の不純物分析方法

(57) 【要約】

【目的】 半導体基板表面上の不純物を高感度かつ高精度に分析することにある。

【構成】 ライン15よりHF水溶液または蒸気を、ライン16よりO<sub>3</sub>水溶液またはガスを供給して、半導体基板表面12上にHFとO<sub>3</sub>の溶解液17を形成し、この半導体基板12を駆動機構14で回転等の運動をさせることにより、溶解液17を半導体基板12表面において転がす。半導体基板12表面上にあった不純物は溶解液17により溶解される。この溶解液17をピペット等により採集して、フレイムレス原子吸光装置で分析する。溶解液17にHFとO<sub>3</sub>を含ませることにより、O<sub>3</sub>の酸化力により半導体基板12表面上に酸化膜を効率良く形成し、半導体基板12表面上の不純物を酸化膜に取り込む。その後HFの溶解力により、半導体基板12をエッチングすることなく、酸化膜を溶解するため、半導体基板12表面に付着した不純物の種類及び量の測定を、高感度かつ高精度に行うことができる。



## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 半導体基板表面上にHFとO<sub>3</sub>とを含む溶解液を生成する工程と、この溶解液を前記半導体基板表面と接触する様に移動させる工程と、この移動させた溶解液を分析し前記半導体基板表面に付着していた不純物の種類および量を測定する工程とを有することを特徴とする半導体基板表面の不純物分析方法。

【請求項2】 上記HFとO<sub>3</sub>とを含む溶解液は、HF水溶液またはHF蒸気のいずれか一方と、O<sub>3</sub>ガスを混在させることによって生成することを特徴とする請求項1記載の半導体基板表面の不純物分析方法。

【請求項3】 上記HFとO<sub>3</sub>とを含む溶解液は、HF水溶液またはHF蒸気のいずれか一方と、O<sub>3</sub>水溶液を混在させることによって生成することを特徴とする請求項1記載の半導体基板表面の不純物分析方法。

【請求項4】 半導体基板表面上にHFとO<sub>3</sub>とを含む溶解液を滴下する工程と、この溶解液を前記半導体基板表面と接触する様に移動させる工程と、この移動させた溶解液を分析し前記半導体基板表面に付着していた不純物の種類および量を測定する工程とを有することを特徴とする半導体基板表面の不純物分析方法。

## 【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】この発明は、半導体基板表面上に付着している不純物の種類及び量を測定する分析方法に関する。

【0002】

【従来の技術】ICは、常に高集積、高速性、多機能性、高信頼性がもてられている。そして、これらの課題を解決するため、数百にわたるICの生産工程ごとに、様々な技術が導引されている。その1つが、デバイスを形成する工程の前において、シリコン(Si)等を材料とする半導体基板への不純物混入を防ぐ技術である。すでに周知の通り、ICのデバイス特性の向上には、半導体基板への不純物の混入の抑制は不可欠であり、その実現化には、半導体基板表面上の汚染度の正確な分析が必要とされる。

【0003】一般に、半導体基板に混入する不純物には有機物、ガス不純物、金属などがある。このうち主に金属を測定対象としている分析方法として、半導体基板表面に付着した不純物及び半導体基板表面に形成された自然酸化膜内に含まれる不純物をHF蒸気で溶解し、その溶解液を採集してフレイムレス原子吸光装置で不純物の種類及び量を測定する方法が知られている。

【0004】しかし、この方法では、HF蒸気によりアルミニウム(Al)、鉄(Fe)等の不純物は溶解するが、銅(Cu)、金(Au)などの重金属不純物は溶解しにくく、正確に定量分析を行うことができなかった。

【0005】この問題点を補う方法として、さらに以下のような分析方法が知られている。この方法では、半導

体基板表面上にHFとH<sub>2</sub>O<sub>2</sub>を含む溶解液、又は、HFとHNO<sub>3</sub>を含む溶解液を滴下し、その溶解液を半導体基板と接するように移動させることにより、半導体基板表面に付着した不純物及び半導体基板表面に形成された自然酸化膜内に含まれる不純物を溶解させ、その溶解液を採集してフレイムレス原子吸光装置で不純物の種類及び量を測定する。

【0006】HFとH<sub>2</sub>O<sub>2</sub>を含む溶解液を用いた場合には、重金属不純物例えばCuを正確に検出するためには、H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>濃度を高くして、溶解液にCuを溶解する必要がある。しかし、H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>濃度を高くすると半導体基板表面は親水性となり、溶解液を移動させるにくくなり、さらには測定のために採集することも困難となる。従って、分析結果の精度の向上が望めない問題を有していた。

【0007】また、HFとHNO<sub>3</sub>を含む溶解液を用いた場合も、Cuを正確に検出するためには、HNO<sub>3</sub>濃度を高くしなければならない。しかし、HNO<sub>3</sub>濃度を高くすると、半導体基板内部までエッチングされ、半導体基板内部の不純物が溶解してしまい、半導体基板表面に付着している不純物の種類及び量に関する分析には不適切であった。

【0008】

【発明が解決しようとする課題】以上説明したように、従来技術のHFとH<sub>2</sub>O<sub>2</sub>を含む溶解液を用いた方法では、半導体基板表面上が親水性となり、溶解液の移動が困難になる。HFとHNO<sub>3</sub>を含む溶解液を用いた方法では、半導体基板内部をエッチングする。従って、いずれの方法においても、半導体基板表面の不純物の種類および量を正確に測定することは難しい。そこで、本発明は、上記問題を解決し、半導体基板表面上に付着している不純物の種類及び量を高密度及び高精度に分析することを目的とする。

【0009】

【課題を解決するための手段】上記目的を達成するために、本発明の半導体基板表面の不純物分析方法では、半導体基板表面上にHFとO<sub>3</sub>とを含む溶解液を生成する工程と、この溶解液を前記半導体基板表面と接触する様に移動させる工程と、この移動させた溶解液を分析し前記半導体基板表面に付着していた不純物の種類および量を測定する工程とを有することを特徴とする。

【0010】尚、上記HFとO<sub>3</sub>とを含む溶解液は、HF水溶液またはHF蒸気のいずれか一方と、O<sub>3</sub>ガスを混在させることによって生成することを特徴とする。尚、上記HFとO<sub>3</sub>とを含む溶解液は、HF水溶液またはHF蒸気のいずれか一方と、O<sub>3</sub>水溶液を混在させることによって生成することを特徴とする。

【0011】又、本発明の半導体基板表面の不純物分析方法では、半導体基板表面上にHFとO<sub>3</sub>とを含む溶解液を滴下する工程と、この溶解液を前記半導体基板表面

と接触する様に移動させる工程と、この移動させた溶解液を分析し前記半導体基板表面に付着していた不純物の種類および量を測定する工程とを有することを特徴とする。

#### 【0012】

【作用】本発明の分析方法では、HFとO<sub>3</sub>を含む溶解液を半導体基板表面と接触するように移動させることにより、この溶解液中に半導体基板表面に存在する不純物を溶解させる。

【0013】この溶解過程は次のように考えられる。最初に、HFとO<sub>3</sub>を含む溶解液は、O<sub>3</sub>の酸化力より半導体基板表面に酸化膜を効率良く形成し、半導体基板表面上の不純物を酸化膜内に取り込む。しかし、O<sub>3</sub>の酸化力は劣化しやすいため、しばらくするとその劣化に伴いHFの溶解力の方が勝り、酸化膜が溶解する。また、HFとO<sub>3</sub>を含む溶解液は、HFとHNO<sub>3</sub>を含む溶解液に比べ、半導体基板のエッチング速度が遅い。このため、半導体基板内部に含まれる不純物を溶解することなく、HFとO<sub>3</sub>を含む溶解液は、能率良く半導体基板表面上の不純物を溶解できる。

#### 【0014】

【実施例】以下、図面を参照して本発明を実施例により説明する。図1は、本発明の第一の実施例であり、HF蒸気とO<sub>3</sub>ガスを供給することによって溶解液を生成し、半導体基板表面上の不純物を分析する方法を実現させる装置を示す。図1の通り、この装置はチャンバー11内に、Siを材料とした半導体基板12を固定し支える支持台13と、半導体基板12に運動を与える駆動機構14と、HF蒸気を供給するライン15と、O<sub>3</sub>ガスを供給するライン16を有している。測定を行う際には、チャン

バー11内において、支持台13にSiを材料とする半導体基板12を設置し、半導体基板12表面上にHF蒸気とO<sub>3</sub>ガスを供給する。

【0015】HF蒸気とO<sub>3</sub>ガスは空気にふれ化学反応を起こし、その後液化することにより溶解液17を生成する。次に、駆動機構14により半導体基板12を水平面を変えながら回転させ、溶解液17を半導体基板12と接するように転がす。半導体基板12表面上に付着した不純物及び半導体基板12表面上に形成された自然酸化膜内に含まれる不純物は、溶解液17中に取り込まれる。

【0016】この溶解の過程には次の様なことが生じていると考えられる。まず、HFとO<sub>3</sub>を含む溶解液17は、溶解液17中のO<sub>3</sub>の酸化力から半導体基板12表面を効率良く酸化する。この時形成した酸化膜は、半導体基板12表面に付着していた不純物を含んでいる。しかし、溶解液17中のO<sub>3</sub>の酸化力は劣化しやすく、時間がたつにつれHFの酸化膜溶解力の方が勝り、自然酸化膜及び形成された酸化膜を溶解する。その後、ピペット等により、この溶解液17を採集し、フレイムレス原子吸光装置で不

集することなく半導体基板12上で乾燥させてから全反射光X線分析を行う。

【0017】ここで、実際にHFとO<sub>3</sub>を含む溶解液を使用した実験結果について、(1)重金属不純物であるCuの溶解度、(2)Si基板のエッチング速度に着目して説明する。

【0018】(1)  $6 \times 10^{12}$  (atoms/cm<sup>2</sup>) のCuが付着しているSi基板を、0.2%濃度のHFと1~10ppm濃度のO<sub>3</sub>を含む溶解液に常温にて3分間ひたす。溶解液は、Cuを約4.00~5.90 ( $\times 10^{11}$  atoms/cm<sup>2</sup>) 溶解した。これに対し、0.2%濃度のHFと0.1~10%濃度のH<sub>2</sub>O<sub>2</sub>を含む溶解液に同条件のSi基板をひたすと、Cuを約5.70~5.95 ( $\times 10^{11}$  atoms/cm<sup>2</sup>) 溶解する。明らかに、HFとO<sub>3</sub>を含む溶解液は、従来よりCuを効率良く回収している。

【0019】(2) 約0.05~0.5%濃度のHFと約2ppm濃度のO<sub>3</sub>を含む溶解液によるSi基板をエッチングする速度は、約3~17 (Å/min.) である。約0.02~4%濃度のHFと約68%濃度のHNO<sub>3</sub>を含む溶解液によるSi基板をエッチングする速度は、約100~6000 (Å/min.) である。HFとO<sub>3</sub>を含む溶解液を用いることにより、従来よりSi基板のエッチングは進まずにすむ。

【0020】次に第2の実施例について述べる。図2は、本発明の第二の実施例である。HF水溶液とO<sub>3</sub>水溶液を供給することによって溶解液を生成し、半導体基板表面上の不純物を分析する方法を実現させる装置を示す。図2の通り、この装置は、チャンバー21内に、Siを材料とした半導体基板22を固定し支える支持台23と、半導体基板22に運動を与える駆動機構24と、HF水溶液を供給するライン25と、O<sub>3</sub>水溶液を供給するライン26を有している。

【0021】測定を行う際には、支持台23に半導体基板22を設置し、半導体基板22表面上にHF水溶液とO<sub>3</sub>水溶液を供給し、溶解液27を生成する。次に、駆動機構24により半導体基板22を水平面を変えながら回転させ、溶解液27を半導体基板22と接するように転がす。半導体基板22表面上に付着した不純物及び半導体基板22表面上に形成された自然酸化膜内に含まれる不純物は、溶解液27中に取り込まれる。その後、ピペット等により溶解液27を採集し、フレイムレス原子吸光装置で不純物の種類及び量を測定する。もしくは、溶解液27を採集することなく半導体基板22上で乾燥させてから全反射光X線分析を行う。

【0022】尚、上記2つの実施例では、半導体基板22表面上でHF及びO<sub>3</sub>を含む溶解液27を生成したが、HF及びO<sub>3</sub>を含む溶解液27を事前に生成し、それを半導体基板22表面に滴下して測定を行っても良い。

【0023】尚、上記2つの実施例では半導体基板22の材料はSiであるが、本発明はSiに限らず化合物半導体など他の半導体を使用しても良い。又、第1及び第2

の例において、HF蒸気またはHF水溶液を供給するライン、O<sub>3</sub>ガスまたはO<sub>3</sub>水溶液を供給するラインに関しては、その数及び位置は、図1または図2で説明したものに限定されず、溶解液27を生成すれば他の構成を使用しても良い。

【0024】又、HF蒸気またはHF水溶液及びO<sub>3</sub>ガスまたはO<sub>3</sub>水溶液を供給するタイミングについては、両者を同時に供給した場合、溶解液27の生成が効率良く行われ、溶解液27を早く得られる効果がある。又、HF蒸気またはHF水溶液を先に供給した場合、HF蒸気またはHF水溶液は半導体基板22表面上の不純物を溶解し、半導体基板表面22を露出させる。半導体基板表面22そのものは疎水性を示し、従って、溶解液を半導体基板22上で転がししやすい効果が得られる。

【0025】さらに、溶解液27の生成にあたり、本実施例ではHFとO<sub>3</sub>は両者ともガス状態のものを供給する例と、両者とも水溶液状態のものを供給する例を挙げたが、どちらかがガス状態で他方が水溶液状態のものを供給して生成してもよい。又、HFとO<sub>3</sub>を混在させた溶解液27をあらかじめ作成し半導体基板22表面に滴下してもよい。つまり、HFとO<sub>3</sub>を含んだものが半導体基板22表面上に生成されれば、その過程は問われない。

【0026】しかし、O<sub>3</sub>は、水溶液中では分解しやすいため、O<sub>3</sub>のもつ酸化力が比較的短時間で弱くなる。従って、測定を行う直前でO<sub>3</sub>水溶液を生成するのが好ましい。又、HFとO<sub>3</sub>を混在させた溶解液27をあらかじめ作成し半導体基板22表面に滴下する場合も、測定を行う直前で供給するのが好ましい。

【0027】この他に、半導体基板22上に溶解液を転がすためにとった手段についてだが、本実施例に限らない。例えば、予め溶解液27をスポイト状治具で支持しつつ半導体基板22表面に接触させ、その後、半導体基板22を回転させると共にスポイト状治具を水平方向に移動さ

せることにより半導体基板22表面上に付着していた不純物を溶解液27に溶解させる方法もある。

【0028】尚、測定方法は、フレイムレス原子吸光装置を用いた分析及び全反射X線分析に限定されず、不純物が溶解した溶解液27から、原子の種類及び量を決定できるものであればよい。例えば、誘導結合プラズマ(ICP)による質量分析が挙げられる。又、溶解液27を採集する必要がある場合は、半導体基板22を傾けて溶解液27を採集してもよく、その手段は問わない。

【0029】

【発明の効果】本発明による半導体基板表面の不純物分析方法は、半導体基板表面に付着した不純物の種類及び量の測定を、高感度かつ高精度に行うことができる。

【図面の簡単な説明】

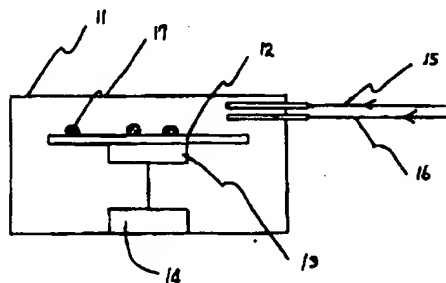
【図1】本発明の第一の実施例である。HF蒸気とO<sub>3</sub>ガスを供給することによって溶解液を生成し、半導体基板表面上の不純物を分析する方法を実現させる装置を示す図である。

【図2】本発明の第二の実施例である。HF水溶液とO<sub>3</sub>水溶液を供給することによって溶解液を生成し、半導体基板表面上の不純物を分析する方法を実現させる装置を示す図である。

【符号の説明】

- |       |                         |
|-------|-------------------------|
| 11、21 | チャンバー                   |
| 12、22 | 半導体基板                   |
| 13、23 | 支持台                     |
| 14、24 | 駆動機構                    |
| 15    | HF蒸気供給ライン               |
| 16    | O <sub>3</sub> ガス供給ライン  |
| 17、27 | HFとO <sub>3</sub> の溶解液滴 |
| 25    | HF水溶液供給ライン              |
| 26    | O <sub>3</sub> 水供給ライン   |

【図1】



【図2】

